

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121630
(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

C22C 19/05
C22F 1/10
// C22F 1/00
C22F 1/02

(21)Application number : 2001-219742
(22)Date of filing : 19.07.2001

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
(72)Inventor : ANADA HIROYUKI
KIMURA KAZUKIYO
IMOTO TOSHIHIRO
MIYAHARA HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000244452 Priority date : 11.08.2000 Priority country : JP

(54) Ni BASED ALLOY PRODUCT AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Ni based alloy product in which the elution of Ni in high temperature water is extremely small over a long period and to provide its production method.

SOLUTION: (1) In the Ni based alloy product, an oxidized film containing at least two layers of a first layer essentially consisting of Cr₂O₃ in which the ratio of Cr occupied in the total content of metallic elements is $\geq 50\%$ and a second layer essentially consisting of MnCr₂O₄ and present at the outside of the first layer is present on the surface, the crystal grain size of Cr₂O₃ in the first layer is 50 to 1,000 nm, and the total thickness of the oxidized film is 180 to 1,500 nm. (2) In the method for producing the Ni based alloy product of the above (1), an Ni based alloy product is subjected to oxidized film deposition treatment of being held at 650 to 1,200° C for 1 to 1,200 min in an atmosphere of hydrogen or in a mixed atmosphere of hydrogen and argon whose dew point is -60 to +20° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-121630
(P2002-121630A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 2 C 19/05		C 2 2 C 19/05	F
C 2 2 F 1/10		C 2 2 F 1/10	H
// C 2 2 F 1/00	6 4 0	1/00	6 4 0 A
	6 4 1		6 4 1 C
	6 5 0		6 5 0 Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-219742(P2001-219742)	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年7月19日(2001. 7. 19)	(72) 発明者	穴田 博之 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-244452(P2000-244452)	(72) 発明者	来村 和潔 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(32) 優先日	平成12年8月11日(2000. 8. 11)	(74) 代理人	100083585 弁理士 穂上 照忠 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 N i 基合金製品とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】長期間にわたり高温水環境でNiの溶出が極めて少ないNi基合金製品およびその製造方法の提供。

【解決手段】(1)金属元素の総量に占めるCrが50%以上であるCr₂O₃を主体とする第1層、およびこの第1層の外側に存在するMnCr₂O₄を主体とする第2層の少なくとも2層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第1層のCr₂O₃の結晶粒径が50~1000nmであり、酸化皮膜の全厚みが180~1500nmであるNi基合金製品。(2)Ni基合金製品を、露点が-60℃から+20℃である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650~1200℃の温度で1~1200分間保持する酸化皮膜形成処理を施すことを特徴とする上記(1)のNi基合金製品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素の総量に占めるCrが50質量%以上であるCr₂O₃を主体とする第1層、およびこの第1層の外側に存在するMnCr₂O₄を主体とする第2層の少なくとも2層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第1層のCr₂O₃の結晶粒径が50～1000nmであり、酸化皮膜の全厚みが180～1500nmであるNi基合金製品。

【請求項2】 母材が、質量%でC：0.01～0.15%、Mn：0.1～1.0%、Cr：10～40%、Fe：5～15%およびTi：0.1～0.5%を含み、残部がNiおよび不純物からなるNi基合金である請求項1に記載のNi基合金製品。

【請求項3】 Ni基合金製品を、露点が-60℃から+20℃である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650～1200℃の温度で1～1200分間保持することを特徴とする請求項1または2に記載のNi基合金製品の製造方法。

【請求項4】 Ni基合金製品を、露点が-60℃から+20℃である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650～1200℃の温度で1～1200分間保持する熱処理を施し、さらに650～750℃で300～1200分間保持する熱処理を施すことを特徴とする請求項1または2に記載のNi基合金製品の製造方法。

【請求項5】 Ni基合金製品を、冷間加工した後に露点が-60℃から+20℃である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650～1200℃の温度で1～1200分間保持することを特徴とする請求項1または2に記載のNi基合金の製造方法。

【請求項6】 Ni基合金製品を、冷間加工した後に露点が-60℃から+20℃である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650～1200℃の温度で1～1200分間保持する熱処理を施し、さらに650～750℃で300～1200分間保持する熱処理を施すことを特徴とする請求項1または2に記載のNi基合金製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高温水環境で長期間にわたり使用しても、Niの溶出が少ないNi基合金製品およびその製造方法に関する。このNi基合金製品は、原子力構造部材等の用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】 Ni基合金は、機械的性質にも優れているので種々の部材として使用されている。特に原子炉の部材として使用される材料としては、高温水に曝されるので耐食性に優れたNi基合金が使用され、たとえば、加圧水型原子炉（PWR）の蒸気発生器にはアロイ690合金（60%Ni-30%Cr-10%Fe、商品名）が使用されている。

【0003】 これらは短いもので数年、長い場合には数10年もの間、原子炉の炉水環境である300℃前後の高温水の環境で用いられることになる。Ni基合金は、耐食性に優れており腐食速度はおそいが、長期間の使用によりわずかではあるがNiが母材から溶出してNiイオンとな

る。

【0004】 溶出したNiは、炉水が循環する過程で、炉心部に運ばれ燃料の近傍で中性子の照射を受ける。Niが中性子照射を受けると核反応によりCoに変換する。Coは、半減期が非常に長いため、放射線を長期間放出し続ける。従って、溶出Ni量が多くなると、定期検査などをおこなう作業者の被曝線量が増大する。

【0005】 被曝線量を少なくすることは、軽水炉を長期にわたり使用していく上で非常に重要な課題である。従って、これまでも材料側の耐食性の改善や原子炉水の水质を制御することによりNi基合金中のNiの溶出を防止する対策が採られてきた。

【0006】 特開昭64-55366号公報には、Ni基合金伝熱管を10⁻²～10⁻⁴ torrという真空度の雰囲気中で、400～750℃の温度域で焼鈍してクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させ、耐全面腐食性を改善する方法が開示されている。また、特開平1-159362号公報には、不活性ガス中に10⁻²～10⁻⁴ 体積%の酸素を混入させ、400～750℃の温度域で熱処理してクロム酸化物（Cr₂O₃）を主体とする酸化皮膜を生成させ耐粒界応力腐食割れ性を改善する方法が開示されている。

【0007】 特開平2-47249号公報および同2-80552号公報には、加熱器管用ステンレス鋼を特定量の酸素を含む不活性ガス中で加熱してクロム酸化物からなる皮膜を生成させることにより、ステンレス鋼中のNiやCoの溶出を抑制する方法が開示されている。

【0008】 特開平3-153858号公報には、Cr含有酸化物をCrを含まない酸化物より多く含む酸化物層を表面に備えた高温水中での耐溶出性ステンレス鋼が開示されている。

【0009】 これらの方法は、いずれもCr₂O₃を主体とする酸化皮膜を熱処理により生成させることにより金属溶出量を低減させるものである。しかし、これらの方法で得られたCr₂O₃皮膜は、長期間の使用では損傷等によって溶出防止の効果が失われる。これは、皮膜厚さが不十分なこと、皮膜構造が不適当なこと、および皮膜中のCr含有量が少ないことが原因であると考えられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、長期間にわたり高温水環境でNiの溶出が極めて少ないNi基合金製品およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記(1)のNi基合金製品と(2)のその製造方法を要旨とする。なお、以下の説明において、成分含有量の%は、特に断らない限り質量%である。

【0012】 (1) 金属元素の総量に占めるCrが50%以上であるCr₂O₃を主体とする第1層、およびこの第1層の外側に存在するMnCr₂O₄を主体とする第2層の少なくとも2層を含む酸化皮膜が表面に存在し、上記第1

層の Cr_2O_3 の結晶粒径が50~1000nmであり、酸化皮膜の全厚みが180~1500nmであるNi基合金製品。

【0013】(2) Ni基合金製品を、露点が -60°C から $+20^\circ\text{C}$ である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で650~1200 $^\circ\text{C}$ の温度で1~1200分間保持する酸化皮膜形成処理を施すことを特徴とする上記(1)のNi基合金製品の製造方法。

【0014】上記(1)の製品の母材となるNi基合金は、C: 0.01~0.15%、Mn: 0.1~1.0%、Cr: 10~40%、Fe: 5~15%およびTi: 0.1~0.5%を含み、残部がNiおよび不純物からなるNi基合金であることが望ましい。

【0015】上記(2)の製造方法においては、前記の酸化皮膜形成処理の後に、さらに650~750 $^\circ\text{C}$ で300~1200分間保持する熱処理を施してもよい。また、酸化皮膜形成処理の前に、冷間加工を施してもよい。冷間加工はNi基合金製品の表面をCrが拡散しやすい状態にし、後続の酸化皮膜形成処理において酸化皮膜形成を促進する効果がある。

【0016】本明細書における「Ni基合金製品」には、Ni基合金で作られた各種の製品、例えば管、板、棒およびそれらから成形された容器等を含む。また、Ni基合金製品の表面とは、同製品表面の一部分または全部をいう。例えば、製品が蒸気発生器管であれば、その内表面だけに酸化皮膜を形成させてもよい。

【0017】 Cr_2O_3 を主体とする第1層の Cr_2O_3 の結晶粒径とは、下記のようにして求めるものである。即ち、Ni基合金製品を例えばブローメタノール液中で溶解し、残った酸化皮膜の母材界面側を、フィールドエミッション型2次電子顕微鏡(FE-SEM)により、20,000倍で3視野観察して各結晶の短径と長径の平均値を1結晶粒の粒径とし、それらの平均値を求める。その値が結晶粒径である。

【0018】

【発明の実施の形態】 1. 本発明製品を構成するNi基合金

本発明のNi基合金製品の母材は、Niを主要成分とする合金である。特に、Cを0.01~0.15%、Mnを0.1~1.0%、Crを10~40%、Feを5~15%およびTiを0.1~0.5%含み、残部がNiおよび不純物からなる合金が望ましい。その理由は次のとおりである。

【0019】Crは、金属の溶出を防止することのできる酸化皮膜を生成させるために必要な元素で、そのような酸化皮膜を生成させるためには10%以上含有させる必要がある。しかし、40%を超えると相対的にNi含有量が少なくなるので合金の耐食性が低下する。

【0020】Feは、Niに固溶し高価なNiの一部に代えて使用できる元素である。ただし、15%を超えるとNi基合金の耐食性が損なわれる。

【0021】Cは合金の粒界強度を高めるために0.01%以上含有されるのが望ましい。一方、良好な耐応力腐食

割れ性を得るためには、0.15%以下にするのが好ましい。さらに、好ましいのは0.01~0.06%である。

【0022】Mnは、第2層の MnCr_2O_4 主体の皮膜を形成させるために0.1%以上含有されるのが望ましい。ただし、1.0%を超えると合金の耐食性を低下させる。

【0023】Tiは、合金の加工性向上のために0.1%以上の含有が望ましい。しかし、0.5%を超えると合金の清浄性が損なわれる。

【0024】上記の成分以外は実質的にNiである。優れた耐食性を備えたNi基合金とするためには、Ni含有量は45~75%とするのが好ましい。不純物としてのSiは0.50%以下、Cuは0.50%以下、Sは0.015%以下、Pは0.030%以下に抑えるのが望ましい。

【0025】上記のNi基合金として代表的なものは、下記の2種類である。

【0026】① C: 0.15%以下、Si: 0.50%以下、Mn: 1.00%以下、P: 0.030%以下、S: 0.015%以下、Cr: 14.00~17.00%、Fe: 6.00~10.00%、Cu: 0.50%以下、Ni: 72.00%以上の合金。

【0027】② C: 0.05%以下、Si: 0.50%以下、Mn: 0.50%以下、P: 0.030%以下、S: 0.015%以下、Cr: 27.00~31.00%、Fe: 7.00~11.00%、Cu: 0.50%以下、Ni: 58.00%以上の合金。

【0028】2. 酸化皮膜

(1) 酸化皮膜の構造

図1は本発明のNi基合金製品の表面付近の断面を模式的に示したものである。図示のように、Ni基合金製品の表面には酸化皮膜2があるが、その断面構造は、大別すると母材1に近い方から Cr_2O_3 を主体とする第1層3とその外側の MnCr_2O_4 を主体とする第2層4からなる。

【0029】図2は、Crが29.3%、Feが9.7%、残部がNiである合金を母材として、その表面に酸化皮膜を生成させた試料の2次イオン質量分析法(SIMS)による分析結果である。この図のCrの構成比の高い部分が Cr_2O_3 を主体とする第1層であり、Mnの構成比の高い最外層が MnCr_2O_4 を主体とする第2層である。これらの層にはMn、Al、Ti等の酸化物も含まれるがそれらの量はわずかである。

【0030】酸化皮膜は、その中でのNiの拡散速度が小さいものでなくてはならない。また、製品の使用中に皮膜が破壊されるようなことがあってもすぐに再生することも必要である。このような機能を持つには酸化皮膜が上記のような構造を有し、さらに、 Cr_2O_3 を主体とする第1層のCr含有量、緻密さ等が適正でなければならない。

【0031】従来のNi基合金の酸化皮膜の金属溶出防止能が低いのは、酸化皮膜中の Cr_2O_3 の占める割合が低いこと、 Cr_2O_3 の膜厚が薄いこと、および Cr_2O_3 の皮膜が緻密でないことに起因している。

【0032】(2) 第1層のCr含有量

5 高温水環境におけるNi基合金からのNiの溶出量に影響するのは、第1層の酸化皮膜中のCr濃度である。そして、そのNiの溶出量を小さくするためには、第1層中のCr含有量が50%以上で、かつ皮膜厚さと緻密さが所定の範囲にある場合である。このCr含有量が多いほど溶出防止効果が大きく、望ましいのは70%以上である。

【0033】なお、ここでいうCrの含有量とは、第1層であるCr₂O₃を主体とする皮膜中の全金属成分の総量を100としたときにその中に占めるCrの質量%である。本明細書ではこのCr含有量が50%以上の皮膜を「Cr₂O₃を主体とする皮膜」という。

【0034】(3)第1層の中のCr₂O₃の結晶粒径 酸化皮膜の緻密さを示す尺度としてCr₂O₃の結晶粒径が重要である。Ni基合金製品を高温水環境で使用すると、Cr₂O₃膜を通して母材からNiが溶出する。そのときNiはCr₂O₃の粒界を拡散して移動する。Cr₂O₃の結晶粒径が50nmよりも小さいと、結晶粒界が多くなり、Niの拡散を助長し、その溶出が起こりやすくなる。従って、結晶粒径の下限を50nmとした。

【0035】Cr₂O₃酸化皮膜がNi基合金上に均一に生成していても、いろいろな理由によりCr₂O₃膜の破壊が起こる。破壊が起こると酸化皮膜が全くない場合よりは少ないが、破壊箇所からのNiの溶出が起こる。Cr₂O₃膜が破壊される原因は、大きく分けると次の2つである。まず、製造中または使用中の製品に負荷される外力である。製造中の外力の代表例は曲げ加工である。使用中の外力としては振動などが挙げられる。もう一つは、母材と酸化皮膜の熱膨張率の相違に基づく応力である。

【0036】Ni基合金の母材と酸化皮膜とは熱膨張率に差がある。従って、母材表面に高温で酸化皮膜を生成させた後、室温まで冷却すると酸化皮膜には圧縮応力が、母材には引張応力が発生する。Cr₂O₃の結晶粒径が1000nmを超えて粗大になるとCr₂O₃の強度が低下し、上記のような応力による皮膜の破壊に対する抵抗力が小さくなる。

【0037】(4)第1層の皮膜厚さおよび酸化皮膜の全厚さ

Ni基合金の表面からのNi溶出を防止する酸化皮膜として用いることのできる可能性があるのはTiO₂、Al₂O₃

およびCr₂O₃がある。いずれも高温水中で比較的溶解度が少なく緻密な酸化皮膜を生成させれば、Ni溶出の防止に有効である。しかし、Ni基合金中にTi、Al等が多量に存在すると金属間化合物や介在物が多くなり、合金の加工性や耐食性に好ましくない影響を及ぼす。従って、本発明ではNi基合金製品の表面にCr₂O₃を主体とする酸化皮膜を積極的に生成させるのである。

【0038】高温水環境におけるNi基合金からのNiの溶出は、Cr₂O₃を主体とする皮膜の厚さにも影響される。Niの溶出防止に対して有効なCr₂O₃主体の皮膜の厚さは170~1200nmである。170nm未満の厚さでは比較的

短時間で皮膜が破壊されてNiが溶出し始める。一方、1200nmを超えると、曲げ加工などの際に皮膜に亀裂が生じやすくなる。従って、Cr₂O₃主体の皮膜の厚さは170~1200nmが適当である。

【0039】前記のように母材と酸化皮膜との間には熱膨張率の差があるため、酸化皮膜の全厚さが1500nmを超えると皮膜に亀裂が生じて剥離しやすくなる。従って、酸化皮膜の全厚さの上限を1500nmとする。全厚さの最小値は、上記の第1層の厚さの望ましい下限値と次に述べる第2層の望ましい下限値の合計値である180nmとなる。

【0040】なお、酸化皮膜の全厚さとは、図2において酸素(O)の相対強度が最大値の半分になる位置(図2中に破線で示す位置)から図2の左端までの距離(L)をいう。このLから下記の第2層の厚さ(L₂)を差し引いた厚さ(L₁)が第1層の厚さである。

【0041】(5)MnCr₂O₄を主体とする第2層 第2層は、MnCr₂O₄を主体とする酸化膜である。先に説明した図2の左端部分のMnの構成比が3%以上となる部分を「MnCr₂O₄を主体とする第2層」という。従って、第2層の厚さは図2に示すL₂である。

【0042】MnCr₂O₄層は、母材中に含まれるMnが外層まで拡散することで生成する。MnはCrと比べると酸化物の生成自由エネルギーが低く、高い酸素分圧下で安定である。このため、母材近傍付近ではCr₂O₃が優先的に生成し、MnCr₂O₄はその外層で生成する。Mn単独の酸化物にならないのはMnCr₂O₄がこの環境下で安定でCr量も十分あるからである。NiやFeも同様に酸化物の生成エネルギーが低い、拡散速度が遅いためこのような層状酸化膜に成長しない。

【0043】MnCr₂O₄により使用環境中においてCr₂O₃皮膜が保護される。また、Cr₂O₃皮膜が何らかの理由で破壊された場合でもMnCr₂O₄が存在することによってCr₂O₃皮膜の修復が促進される。このような効果を得るためにMnCr₂O₄の皮膜は10~200nm程度の厚さで存在するのが望ましい。

【0044】母材中のMn含有量を増やすとMnCr₂O₄を積極的に生成させることができる。しかし、Mnをあまり増やすと耐食性に悪影響を及ぼして製造コストが上昇する。従って、前記のように母材のMn含有量は0.1~1.0%であることが望ましい。特に望ましいのは0.20~0.40%である。

【0045】(6)本発明のNi基合金製品の製造方法について

本発明の製造方法は、Ni基合金製品の表面に上述したNiの溶出防止性に優れた酸化皮膜を生成させることを特徴としている。

【0046】Ni基合金の管や板のような製品は、所定の化学組成のNi基合金を溶製してインゴットとした後、通常、熱間加工ー焼きなましの工程、または、熱間加工ー

冷間加工—焼きなましの工程で製造される。さらに、母材の耐食性を向上させるため、TT (Thermal Treatment) と呼ばれる特殊熱処理が施されることもある。

【0047】本発明の製造方法における酸化皮膜を生成させる処理は、上記の焼きなましの後に行ってもよく、また焼きなましを兼ねて行ってもよい。焼きなましを兼ねて行えば、従来の製造工程に加えて酸化皮膜形成のための熱処理工程を追加する必要がなくなり、製造コストが嵩まない。また焼きなまし後にTT処理を行う場合は、これを酸化皮膜形成の熱処理と兼ねて行ってもよい。さらには、焼きなましとTT処理の両者を酸化皮膜形成の処理としてもよい。

【0048】以下、酸化皮膜形成のための熱処理条件を規定した理由を説明する。

【0049】(6)-1. 雰囲気

上述の酸化皮膜をNi基合金製品の表面に生成させるためには熱処理時の雰囲気が重要である。その雰囲気は、水素ガスまたは水素とアルゴンの混合ガス雰囲気、かつ露点が特定の範囲のものである。

【0050】前述の酸化皮膜を緻密に生成させるためには、上記の雰囲気に水分を含有させなければならない。その量は、露点で表したとき-60℃から+20℃までの範囲である。望ましい露点の範囲は、0～10体積%のアルゴンを含む水素の雰囲気で焼鈍する場合には、-30～+20℃、10～80体積%のアルゴンを含む水素雰囲気では-50～0℃である。さらに必要に応じて、上記のように制御したガスをNi基合金製品の皮膜を形成しようとする表面に強制的に流すのがよい。

【0051】(6)-2. 熱処理温度および時間

熱処理の温度と時間は、必要な酸化膜の構造と厚さを得るために制御する必要がある。まず、 Cr_2O_3 が安定して効率よく生成する温度域を選択する必要があり、その温度域は650～1200℃である。650℃よりも低温では効率よく Cr_2O_3 が生成しない。また、1200℃よりも高温では生成した Cr_2O_3 は粒成長により不均一となり、緻密性が失われ溶出防止に適した皮膜にならない。

* 【表1】

表 1

合 金	供 試 材 の 化 学 組 成 (質量%, 残部: Niと不純物)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ti	Co
A	0.015	0.23	0.25	0.002	0.001	29.0	9.5	0.19	0.01
B	0.021	0.25	0.27	0.003	0.001	15.9	8.4	0.20	0.01

【0058】上記の板材から溶出試験用の試験片として、厚さ5mm、幅30mm、長さ50mmの短冊状の試験片を機械加工により採取した。試験片の表面は湿式研磨で#600に研磨した。

【0059】上記の試験片を最終の焼きなましとして、水素または水素とアルゴンとの混合ガス雰囲気にわずか

* 【0052】熱処理時間は皮膜の厚さを決める重要な因子であり、1分未満では Cr_2O_3 を主体とする第1層の酸化皮膜が、厚さ170nm以上の均一な皮膜にならない。一方、1200分よりも長時間の熱処理では第1層の酸化皮膜が1200nmを超えて厚く生成してしまい、また酸化皮膜の全厚が1500nmを超えて剥離し易くなり、皮膜のNi溶出防止効果が小さくなる。

【0053】上記の熱処理の前に被処理物 (Ni基合金製品) に冷間加工を施しておくことが推奨される。冷間加工された表面では酸化皮膜の形成が容易になり、かつ皮膜が緻密になるからである。この冷間加工の加工率は30%以上であることが望ましい。加工率の上限に制約はないが、通常の技術で可能な90%が実際上の上限になる。なお、この冷間加工は、製品加工の一環として行うことができる。例えば、管の製造における冷間抽伸や冷間圧延、板の冷間圧延等である。

【0054】酸化皮膜形成の熱処理の後に前記のTT処理を施してもよい。この処理はNi基合金製品の高温水中での耐食性、特に耐応力腐食割れ性を高めるのに有効である。処理温度は650～750℃、処理時間は300～1200分が適当である。なお、この処理条件は、前記の酸化物形成処理の条件と重複するので、酸化物形成処理をもってTT処理に代えることもできる。

【0055】

【実施例】実施例により本発明を詳細に説明する。

【0056】表1に示す化学組成の合金を真空中で溶解し、そのインゴットを以下の工程で板材にした。まず、インゴットを熱間鍛造した後、900℃に加熱し約40mm厚さ、200mm幅の板に圧延した。さらに冷間圧延して、厚さ26mm、幅200mmの板とした。この板に大気中において1080℃で焼きなましを施し、表面の酸化皮膜を機械的に除去した後、一部はそのまま、残りはさらに冷間圧延して8.8mm (加工度: 35%) および5.5mm (加工度: 78%) の厚さの板とした。

【0057】

【表1】

に水蒸気を添加した雰囲気で熱処理した。加熱条件は600～1350℃、加熱時間は0.5分から25時間 (1500分)、水分の添加量は露点で-65～+30℃の範囲で変化させた。

【0060】各試験片の表面に生成した酸化皮膜をSIMS分析法で調べて第1層 (Cr_2O_3 主体の酸化膜) の厚さと第2層 (MnCr_2O_4 主体の皮膜) の厚さを調べ

た。また、試験片をブロム-メタノール液に浸漬して分離した酸化皮膜をFE-SEMで観察し、 Cr_2O_3 の結晶粒径を調べた。

【0061】一部の試験片はそのまま溶出試験に供し、Niイオン溶出量を分析した。残りの試験片は、さらに、真空中で特殊熱処理〔TT (Thermal Treatment) 処理〕を行い、その後の溶出試験を実施した。TT処理の条件は、温度700℃、時間15時間(900分)である。

【0062】溶出試験ではオートクレープを使用し、純水中でNiイオンの溶出量を測定した。試験片を白金製の容器に入れることで、オートクレープから溶出してくるイオンにより試験液が汚染するのを防いだ。試験温度は320℃とし、1000時間(60,000分)純水中に浸漬した。*

表 2

試験番号	使用合金	皮膜形成処理前の冷間加工率 (%)	皮膜形成処理条件				TT処理の有無 (注)	皮膜構成					Niの溶出量 (ppm)	区分
			ガスの種類	露点 (℃)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)		第1層 (Cr ₂ O ₃ 主体の皮膜)			第2層NiCr ₂ O ₄ 主体の皮膜の厚さ (nm)	全皮膜厚さ (nm)		
								厚さ (nm)	粒径 (nm)	Cr濃度 (%)				
1	A	35	H ₂	10	1100	4	有	815	350	92	135	950	0.01	本発明例
2	B	35	H ₂	10	1050	3	有	780	280	91	78	858	0.02	
3	A	35	H ₂	10	850	600	無	1235	120	65	215	1450	0.01	
4	B	35	H ₂	0	1090	5	有	780	280	91	110	890	0.03	
5	A	35	H ₂	0	700	900	無	1180	760	78	210	1390	0.01	
6	B	35	H ₂ +Ar(20 vol.%)	10	1100	4	有	765	300	92	113	878	0.01	
7	B	35	H ₂ +Ar(20 vol.%)	0	1050	3	有	683	280	88	81	764	0.02	
8	B	35	H ₂ +Ar(20 vol.%)	-25	1090	150	有	1230	890	68	150	1380	0.01	
9	A	35	H ₂ +Ar(20 vol.%)	-54	700	12	無	198	80	59	25	221	0.01	
10	A	35	H ₂ +Ar(60 vol.%)	10	1100	4	有	794	315	98	111	905	0.01	
11	B	35	H ₂ +Ar(60 vol.%)	0	1050	3	有	745	289	95	88	833	0.01	
12	A	35	H ₂ +Ar(60 vol.%)	-25	850	600	無	1180	580	73	242	1432	0.01	
13	A	0	H ₂	0	1100	4	有	945	330	85	75	1020	0.01	
14	B	0	H ₂	10	1050	3	有	820	245	78	110	930	0.02	
15	B	78	H ₂	10	1100	4	有	1032	315	96	83	1115	0.01	
16	B	78	H ₂	0	1050	3	有	680	298	94	70	750	0.01	
17	A	78	H ₂	-25	1090	50	有	1290	450	88	160	1390	0.01	
18	A	78	H ₂	-54	700	12	無	185	88	80	35	220	0.01	
19	A	加工せず	H ₂	30 *	1350 *	30	有	1220	690 *	93	120	1340	0.12	比較例
20	B	加工せず	H ₂	30 *	1350 *	1500 *	有	1280	750 *	95	320	2900 *	0.31	
21	A	加工せず	H ₂	-65 *	600 *	300	有	120	76	29 *	30	150 *	0.82	
22	B	加工せず	H ₂	20	1000	0.5 *	有	90	250	73	30	120 *	0.82	

(注) TT 処理の条件: 725℃×600 分。 * 印は本発明で定める条件を外れたもの。

【0066】

【発明の効果】本発明のNi基合金製品は、高温水環境で長期間にわたり使用してもNiの溶出が極めて少ないものである。このNi基合金製品は本発明の方法によって容易に製造できる。本発明製品は、特に原子炉構造部材に使用するのに好適である。

*試験終了後、すぐに溶液を高周波プラズマ溶解法(ICP)により分析し、Niイオンの溶出量を調べた。

【0063】皮膜形成の条件および試験結果を表2に示す。No.1から18までは本発明の例である。No.19~22は比較例である。No.3、5、9、12、18では、特殊熱処理(TT処理)を実施していない。

【0064】溶出したNiイオンのICP分析の結果、本発明の条件で作製した試験片からのNi溶出量は0.01~0.03ppmの範囲で極めて少ない。一方、比較例の試験片では0.12~0.92ppmであった。

【0065】

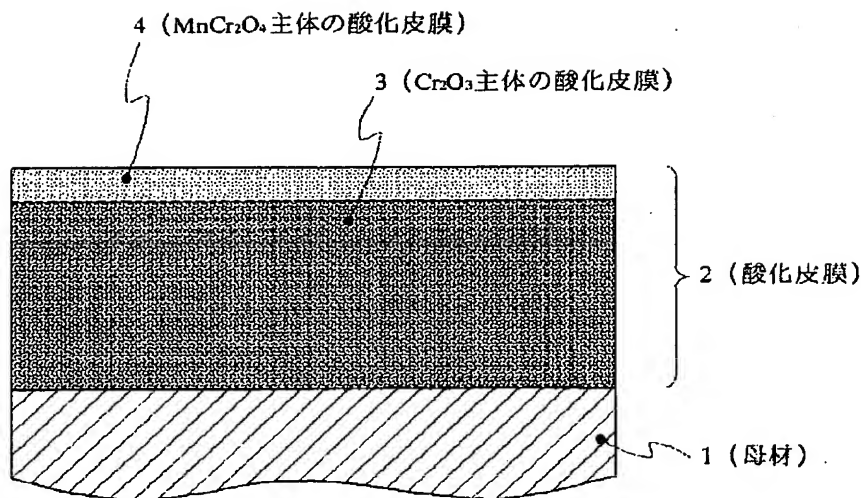
【表2】

【図面の簡単な説明】

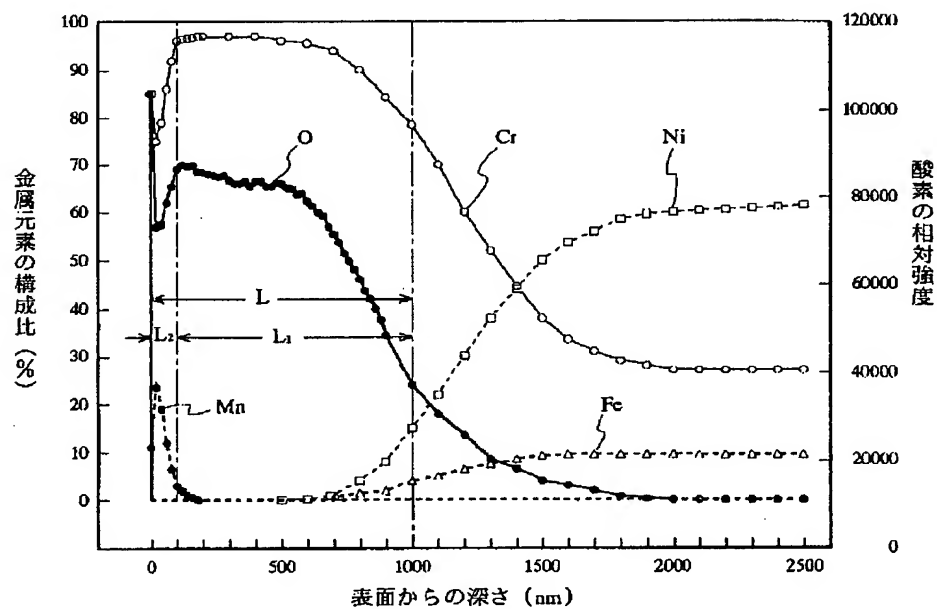
【図1】本発明のNi基合金製品の表面付近の断面を模式的に示す図である。

【図2】表面に酸化皮膜を有するNi基合金のSIMS分析結果を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 5 1

6 9 1

F I

C 2 2 F 1/00

ターコード* (参考)

6 5 1 A

6 9 1 B

6 9 1 C

1/02

1/02

(72) 発明者 井本 利広

兵庫県尼崎市東向島西之町 1 番地 住友金
属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内

(72) 発明者 宮原 整

兵庫県尼崎市東向島西之町 1 番地 住友金
属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内